1929
Lane Medical Library

Versuche mit Dimethylhydroresorcin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

ERNST BOENICKE
aus Radisleben.

HALLE (SAALE)
Buchdruckerei Heinrich John
1929.

Referent: Geh.-Rat Prof. Dr. Vorländer.

Korreferent: Prof. Dr. Weitz.

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153712_0055

Inhalt.

Seite

A. Theoretischer Teil 7
B. Experimenteller Teil 13
1. Die Elektrolyse von Methon 13
2. Kondensation von Methon mit Formaldehyd in alkalischer Lösung 19
3. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Methon, sowie auf Methylendimethon 20
4. Monojodmethon + Silbermethon 21
5. Monojodmethon + molekulares Silber 22
6. Silbermethon + Jod 22
7. Spaltungsversuche mit Isonitrosomethon 23
8. Methon + salzsaures Nitrosodimethylanilin . . . 23
Spaltungsversuche des Kondensproduktes . . . 24
9. Methon + p-Nitrosodimethylanilin 25
10. Methon + β-Phenylhydroxylamin 26
Spaltungsversuche, Benzoylierung, Acetylierung . 29
11. Methon + p-Tolylhydroxylamin 30
Spaltung, Kondensprodukt + Natriumnitrit . . . 31
12. Methylendimethon + Natriumhypobromit 32
13. Reduktion des Oxydationsproduktes mit Zink und Eisessig 34
14. Methon + Benzaldehyd 34
15. Methylendimethon + salpetrige Säure 36
16. Ueber die Löslichkeit des Methons in Wasser . . 37

A. Theoretischer Teil.

Das Dimethylhydroresorcin, kurz Methon genannt, reagiert sowohl als Diketon wie auch als ungesättigtes Oxyketon. Für die Auffassung als Diketon spricht die Existenz seiner Oxime. Andererseits gibt es mit Eisenchlorid die Enolreaktion und besitzt so stark sauren Charakter, daß man es mit Natronlauge als einbasische Säure titrieren kann.

Körper ähnlicher Struktur, die also saure Eigenschaften zeigen, ohne daß sie eine Carboxylgruppe besitzen, wurden von Mullikan elektrolysiert[1]). Er elektrolysierte entweder die freien Ketone, oder falls diese keine Elektrolyte waren, deren Natriumsalze und erreichte dadurch meist ein Zusammentreten der anodischen Reste. Dieselben Reaktionsprodukte bildeten sich auch bei der Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindungen. So entstand z. B. aus Acetylaceton Tetraacetylaethan und aus Natriummalonester in alkoholischer Lösung Aethantetracarbonsäureester. Bei diesen Versuchen erwies sich hohe Anoden-Stromdichte als günstig.

Die Möglichkeit, daß beim Methon eine analoge Reaktion eintreten könnte, lag nahe, und so unternahm ich auf Anregung von Herrn Geheimrat Vorländer folgende Versuche. Als Ausgangsmaterial wandte ich eine gesättigte wässrige Lösung des Natriumsalzes des Methons an und elektrolysierte diese in einem Nickeltiegel, der gleichzeitig als Kathode diente. Die Anode bestand aus einem dünnen Platindraht. Kathodenraum und Anodenraum waren durch einen Tontiegel als Diaphragma getrennt. Ich führte die Elektrolyse in neutraler gesättigter Lösung bei Zimmertemperatur durch.

[1]) Am. 15, 528.

Die Versuche verliefen jedoch ohne Erfolg. Weitaus der größte Teil des angewandten Natriummethons wurde als freies Methon unverändert abgeschieden. Außerdem isolierte ich noch durch Behandlung des gesamten Elektrolysenproduktes mit warmem Wasser Methylendimethon.

Da es mittels der Elektrolyse nicht gelang, die Resorcylreste zu vereinigen, versuchte ich, auf dem anderen Wege zu diesem Ziele zu kommen. Ich ließ auf das Silbersalz des Methons Jod einwirken, dann auf Jodmethon molekulares Silber, und schließlich versuchte ich noch, Monojodmethon mit dem Silbersalz des Methons umzusetzen; aber auch diese Versuche schlugen fehl.

Das Entstehen des Methylendimethons bei der Elektrolyse ist bedeutungsvoll. Das Methon reagiert leicht mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden unter Bildung von Kondensprodukten, indem unter Austritt von Wasser eine Vereinigung zweier Moleküle Methon mit einem Molekül Aldehyd erfolgt. Diese Kondensprodukte sind gut charakterisiert. Sie geben mit Eisenchlorid Färbungen und gehen beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln in Anhydride über, die sich durch Unlöslichkeit in Alkalicarbonat und durch das Fehlen der Eisenchloridfärbung von den eigentlichen Kondensprodukten unterscheiden. Am leichtesten verläuft die Kondensation mit einfacheren Aldehyden, die in schwach saurer, neutraler, und wie ich beim Formaldehyd in einigen Versuchen nachwies, auch in alkalischer Lösung gelingt. Das Methon ist vor allen Dingen auch deshalb wertvoll als Aldehydreagenz, weil es mit Ketonen unter denselben Bedingungen nicht reagiert, so daß man damit Aldehyde auch bei Gegenwart von Ketonen nachweisen kann.

Die Bildung des Methylendimethons bei der Elektrolyse ist auf die anodischen Oxydationswirkungen zurückzuführen. Sowohl der anodisch auftretende nascierende Sauerstoff, als auch vielleicht gebildetes Wasserstoffsuperoxyd, haben einen geringen Teil des Methons unter vollständiger Ringaufspaltung bis zur Dimethylglutarsäure und zum Formaldehyd oxydiert. Die Oxydation findet an der Gruppe

$$CO - CH_2 - CO$$

statt. Der auf diese Weise aus einem kleinen Teil des Methons entstandene Formaldehyd reagiert mit dem unveränderten Methon unter Bildung der Methylenverbindung.

Die Ausbeute war allerdings zunächst gering. Aus einem Gramm Methon erhielt ich 0,01 g der Methylenverbindung. Beim Arbeiten mit größeren Mengen ließ sich die Ausbeute verdoppeln, so daß ich aus 1 g Methon bis zu 0,02 g Methylenverbindung gewann.

Als Folgerung ergibt sich aus diesen Versuchen, daß das Methon, das im allgemeinen als ausgezeichnetes Reagenz auf Formaldehyd zu verwenden ist, dann keine Schlüsse auf Anwesenheit von Formaldehyd zuläßt, wenn die Möglichkeit zur Oxydation des Methons vorhanden ist.

Betrachtet man das Methon als cyclisches 1,3-Diketon, so ist es vielleicht möglich, auch noch die zwischen den beiden CO-Gruppen stehende CH_2-Gruppe durch CO zu ersetzen, und so zu einem cyclischen Triketon, dem 1, 2, 3-Dimethylcyclohexantrion zu gelangen. Der Versuch, diese Verbindung aus dem Isonitrosodimethylhydroresorcin durch einfache Abspaltung von Hydroxylamin durch Kochen mit Säuren zu gewinnen, scheiterte.

F. Sachs[2]) ist es gelungen, aliphatische 1, 2, 3-Triketone darzustellen, indem er Nitrosodimethylanilin mit sauren Methylenderivaten zu Azomethinverbindungen kondensierte, die dann beim Kochen mit Mineralsäuren unter Wasseraufnahme so zerfallen, daß das der Methylenverbindung entsprechende Keton und Dialkyl-p-phenylendiamin entstehen. Kondensation und Spaltung verlaufen also in dem folgenden Sinne:

$$CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3 + NO - C_6H_4 - N(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 - CO - \underset{\underset{N - C_6H_4 - N(CH_3)_2}{\|}}{C} - CO - CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 - CO - CO - CO - CH_3 + H_2N - C_6H_4 - N(CH_3)_2.$$

In Anlehnung an diese Versuche ließ ich auf Methon p-Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung einwirken. Die

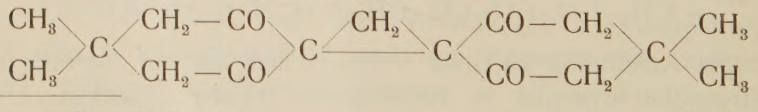
[2]) B. 34, 3052; B. 35, 3310.

Versuche führte ich unter den verschiedensten Bedingungen durch, bei verschiedenen Temperaturen, teils mit, teils ohne Zusatz von Alkali als Kondensmittel. Doch glückte es nicht, ein kristallines Kondensationsprodukt zu gewinnen.

Sachs hat bei seinen Versuchen die Ausbeute an Triketon dadurch verbessert, daß er auf die Isolierung des eigentlichen Kondensproduktes verzichtete und dessen Lösung gleich mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte. Bei den Versuchen, die ich in dieser Weise durchführte, erhielt ich einen großen Teil unverändertes Methon zurück. Nur eine kleine Menge p-Nitrodimetylanilin wurde isoliert. Es war wohl aus dem Nitrosodimethylanilin durch Oxydation mittels der salpetrigen Säure entstanden.

Schon Schaefer[3]) hat versucht, durch Kondensation von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit Methon und anschließender Spaltung mit Säuren zu dem Triketon zu gelangen. Die Versuche wurden von mir wiederholt und ich konnte seine Angaben bestätigen. Es trat wohl Reaktion ein, doch entstanden drei verschiedene Körper, von denen sich nur einer kristallin gewinnen ließ; alle Versuche, ihn zu spalten, schlugen fehl.

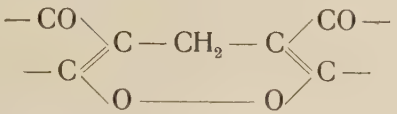
Die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Methon führt neben der Bildung von Bromoform zur β β-Dimethylglutarsäure. Ich ließ nun auf Methylendimethon Hypobromit einwirken und beobachtete, daß auch bei dieser Reaktion sich als endgültiges Oxydationsprodukt die Dimethylglutarsäure bildet. Es gelingt jedoch, ein Zwischenprodukt dieser Reaktion zu fassen, wenn man die Lösung der Methylenverbindung in Natriumcarbonat bis auf -5^0 abkühlt und die gleichfalls stark gekühlte Hypobromitlösung allmählich zusetzt. Der auf diese Weise isolierte farblose Körper erwies sich als identisch mit der von Radulescu und Georgescu dargestellten und als Cyclopropanbisdimethylhydroresorcin[4]) bezeichneten Verbindung:



[3]) Diss. Halle 1924.

[4]) Bull. Soc. Chim. 37, 187—89. Z. 1925, I, 1600; 1927, II, 1455.

Radulescu und Georgescu kamen zu dem Körper durch Umsetzung von Jod mit dem Natriumsalz des Methylendimethons. Ich wiederholte die Darstellung nach deren Vorschrift und konnte die Identität beider Substanzen auch durch Mischschmelzpunkt feststellen. Die Analyse ergab einwandfreie Zahlen. Der Versuch, die beiden aboxydierten Wasserstoffatome durch Reduktion des Körpers mit Zink und Eisessig wieder einzuführen, gelang. Das Methylendimethon entstand dabei in fast quantitativer Ausbeute. Hiernach ist nicht ausgeschlossen, daß das Oxydationsprodukt keinen Cyklopropanrest, sondern die Gruppe

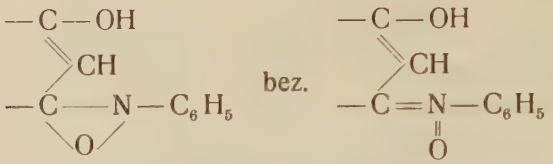


enthält.

Weiterhin ließ ich auf eine Lösung von Methylendimethon in Eisessig salpetrige Säure einwirken. Dabei erhielt ich einen Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_5$. Es war also unter Bildung von 1 Molekül Wasser ein Wasserstoffatom der Methylenverbindung durch die NO-Gruppe ersetzt. Bei der Behandlung mit Salzsäure spaltete sich Hydroxylamin ab.

Die Einwirkung von β-Phenylhydroxylamin auf Methon führte, ebenso wie die von p-Tolylhydroxylamin zu gut kristallisierenden Körpern. Ein Erwärmen des Reaktionsgemisches mußte vermieden werden, da sich dann aus den Phenylhydroxylaminkörpern sofort die Azoxykörper bildeten, besonders leicht das Azoxybenzol. Nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung reagierten je ein Mol Methon mit einem Mol β-Phenyl- bezw. p-Tolylhydroxylamin unter Austritt von 1 Mol Wasser. Bei Versuchen, diese Reaktionsprodukte durch Benzoylierung, Acetylierung oder Einwirkung von Natriumnitrit näher zu charakterisieren, trat wohl Reaktion ein, doch gelang es mir nicht, kristallisierte Substanzen zu gewinnen. Die Spaltung mit Salzsäure führte beim Phenylderivat zum Methon und zu Zersetzungsprodukten des Phenylhydroxylamins, beim Tolylderivat erhielt ich Methon und Azoxytoluol. Nach dem Verhalten gegen Säuren und Alkalien, in denen

die Substanzen löslich sind, sowie nach der Enolreaktion mit Eisenchlorid und schließlich nach dem Ausbleiben jeder Reduktionswirkung kann man vielleicht folgende Struktur annehmen:



Die Kondensation von Methon mit Benzaldehyd ist schon ausgeführt. Sie verläuft, wie alle diese Kondensationen in dem Sinne, daß sich aus 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Methon das Kondensationsprodukt bildet unter Austritt von 1 Mol Wasser. Ich untersuchte, ob sich vielleicht bei Anwendung von überschüssigem Benzaldehyd, der zugleich als Lösungsmittel diente, und mit Salzsäure als Kondensationsmittel eine Verbindung aus je 1 Mol bilden würde. Die Versuche zeigten jedoch, daß unter diesen Umständen gleichfalls 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol Methon reagiert.

B. Experimenteller Teil.

Die Elektrolyse von Methon.

Zur Durchführung der Elektrolyse von Methon stellte ich mir als Ausgangsmaterial eine gesättigte Lösung von Natriummethon her. Zu diesem Zwecke löste ich molekulare Mengen, d. h. 1 g Natriumhydroxyd ex metallo und 3,5 g Methon in 32 ccm destilliertem Wasser auf.

Als elektrolytische Zelle und zugleich als Kathode diente mir bei den Versuchen ein Reinnickeltiegel von 70 ccm Fassungsvermögen. Die Anode bestand aus einem spiralig gewundenen Platindraht von ca. 0,5 mm Durchmesser. Kathode und Anode waren durch eine Tonzelle getrennt. Die Anode tauchte nur etwa 1 cm in die Lösung in die Tonzelle ein, um durch eine verhältnismäßig kleine Oberfläche möglichst hohe Stromdichte zu erzielen, die für ein Zusammentreten anodischer Reste erforderlich ist. Als äußerer Elektrolyt im Kathodenraum diente eine gesättigte Glaubersalzlösung. Den Strom entnahm ich einer Batterie von 30 Volt, und regulierte ihn durch Vorschaltung eines Widerstandes so, daß bei einer Klemmenspannung von 10 Volt eine Stromstärke von 0,2 Ampère in der Zelle herrschte. Die auftretende Stromwärme wurde durch lebhafte äußere Kühlung beseitigt, so daß die Temperatur der Lösung nicht über 25^0 stieg.

Es wurden nun 8 ccm der Salzlösung in die Tonzelle und soviel Glaubersalzlösung in den Nickeltiegel gefüllt, bis beide gleiches Flüssigkeitsniveau hatten. Diese 8 ccm angewandter Lösung, die etwa $^4/_5$ der Zelle ausmachten, entsprachen einer Gewichtsmenge von 1,125 g Natriumsalz oder 0,88 g freiem Methon. Nach dem Einschalten des Stromes färbte sich die

anfänglich gelbe Lösung ganz schwach rötlich unter gleichzeitiger Entwicklung von Gasblasen. Die zuerst ziemlich zähflüssige Lösung wurde allmählich dünnflüssig, wobei die rötliche Färbung wieder verschwand und sich an den Windungen der Anode eine feste gelblichweiße Masse abschied. Mit dem Abwandern des Natriumions verschwand die alkalische Reaktion der Lösung, und schließlich wurde sie sauer. Die Dauer dieses Versuches betrug bei einer konstanten Stromstärke von 0,2 Ampère 8 Stunden. Die Spannung war hierbei langsam auf 18—20 Volt angestiegen. Bei anderen Versuchen, die ich mehrere Tage laufen ließ, ging der Stromdurchgang schließlich auf Null zurück. Die Versuchsergebnisse waren in allen Fällen die gleichen.

Die an der Anode abgeschiedene Masse wurde auf Ton getrocknet. Sie erwies sich als löslich in verd. Natronlauge und in Natriumkarbonat. Die gesamte Menge wurde in 40 ccm Natriumkarbonat gelöst und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb jedoch kein Rückstand. Die Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure angesäuert bis zur sauren Reaktion auf Methylorange und dann mehrmals ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Aethers erhielt ich eine gelbe ölige, teils kristalline Masse, die bei längerem Stehen im Exsikkator weiter kristallisierte. Das Produkt erschien nicht einheitlich, sondern war noch von weißen pilzartigen Bestandteilen durchsetzt, die mechanisch abgetrennt wurden.

Der gesamte gelbe Rückstand war löslich in Alkohol und in heißem Wasser. Er wurde aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Dabei erhielt ich weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 148—149°. Um nachzuweisen, daß ich unverändertes Ausgangsmaterial erhalten hatte, stellte ich die für Methon charakteristische weiße kristalline Fällung von Methylendimethon vom Schmelzpunkt 189° dar. Ebenso gaben die Kristalle in Wasser-Alkohol die charakteristische weinrote Eisenchloridfärbung. Ein Mischschmelzpunkt mit Methon zeigte keine Erniedrigung.

Der in der Tonzelle gebliebene dünnflüssige Inhalt wurde in 40 ccm Wasser gegossen. Beim Erwärmen lösten sich die öligen Tropfen klar auf. Beim starken Abkühlen erhielt ich

Kristalle, die gleichfalls als Methon identifiziert wurden. Der in Lösung gebliebene Rest wurde als Formalverbindung abgeschieden.

Durch die Elektrolyse war also ein Zusammentreten der Methon-Anionen nicht zu erzielen. Die zurückgewonnene Menge Methon wog 0,7 g, die 80 % des angewandten Methons ausmachten.

Die Versuche wurden mit gleichen Mengen und unter denselben Bedingungen nochmals durchgeführt, nur die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah auf anderem Wege, und zwar wurde der gesamte Inhalt des Anodenraumes, feste und gelöste Bestandteile, in 60 ccm Wasser gegossen und dieses bis auf 90° erhitzt. Hierbei löste sich bis auf eine sehr geringe Menge alles klar auf. Die heiß filtrierte Lösung wurde nach dem Erkalten ausgeäthert, und so das unveränderte Methon zurückgewonnen. Der Rückstand, der zum größten Teile an den Wänden des Becherglases haftete, wurde mit heißem Wasser ausgewaschen. Er war in Wasser und in verdünnten Säuren schwerlöslich, dagegen löste er sich leicht in Soda. Beim Umkristallisieren aus Weingeist erhielt ich prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 189°, dem Schmelzpunkt des Methylendimethons. Ein Mischschmelzpunkt mit diesem ergab keine Erniedrigung. Die Ausbeute betrug 0,01 g.

Darstellung des Anhydrids des Methylendimethons.

Eine Probe wurde mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf Eis gegossen. Dabei schieden sich Kristalle ab, die ich mit Natriumkarbonat verrieb. Sie wurden von Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben blieben weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 170° zurück. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt liegt bei 170—171°.

Um eine bessere Ausbeute an Formalverbindung zu erzielen, deren Bildung auf den anodisch entwickelten Sauerstoff zurückzuführen ist, versuchte ich, die Reaktionsbedingungen abzuändern; und zwar sollte bei einer größeren Oberfläche der Anode die oxydierende Wirkung des Sauerstoffes begünstigt

werden. Auch wiederholte ich die Versuche mit größeren Mengen, um so die Ausbeute an Methylendimethon genauer bestimmen zu können. Die Versuchsanordnung war im ganzen dieselbe wie bei den früheren Versuchen. Nur nahm ich statt des Nickeltiegels einen Glaszylinder von 500 ccm Inhalt. Als Kathode diente ein Nickeldrahtnetz (12,5 · 24 cm), das kreisförmig an den Glaszylinder angelegt wurde. Den Anodenraum bildete eine Tonzelle von 250 ccm Fassungsvermögen. Als Anode diente ein Platinblech (5,5 · 7 cm), welches auf etwa 33 qcm eintauchte.

Oxydation von Methonnatrium in verdünnter Lösung (Anode Platinblech).

Angewandt: 3,5 g Methon (1 Mol)
1 g Natriumhydroxyd ex metallo (1 Mol)
100 ccm Wasser
Elektrolyt: ges. Glaubersalzlösung.

Diese verhältnismäßig verdünnte Lösung von Methonnatrium wurde in die Tonzelle und soviel Glaubersalzlösung in den Glaszylinder eingefüllt, daß innen und außen gleiches Flüssigkeitsniveau herrschte. Ich elektrolysierte 8 Stunden mit einer Stromstärke von 0,4 Amp. bei einer Klemmenspannung von 4 Volt. Während der Elektrolyse wanderte Lösungsmittel aus der Tonzelle nach dem Kathodenraum. Durch Nachfüllen von Wasser wurde der Niveauunterschied ausgeglichen. Die Temperatursteigerung war gering, so daß durch äußere Kühlung die Temperatur auf 20° gehalten werden konnte. Unter gleichzeitigem Entweichen von Gasbläschen schied sich auch bei diesem Versuch an der Anode feste Substanz ab; doch war sie ölig und von Harz durchsetzt.

Nach Beendigung des Versuches goß ich den Inhalt der Tonzelle in 250 ccm Wasser. Dabei schied sich ein Oel ab, das auch beim Erwärmen nicht in Lösung ging. Ein Teil fester Substanz blieb am Boden des Becherglases zurück. Infolge der Anwesenheit des Oeles ließ sich die Lösung sehr schlecht filtrieren. Deshalb dekantierte ich und laugte den Rückstand mit Alkohol aus. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieben

prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 186°. Die Ausbeute betrug 0,04 g. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol gelang es nicht, anhaftende Verunreinigungen, die sich beim Aufschmelzen unter dem Mikroskop als Oeltröpfchen zeigten, zu entfernen. Den an der Anode haftenden Niederschlag löste ich in Aether. Nach dem Verdunsten blieb ein gelbes harziges Produkt, das in Alkali löslich war. Durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln war es nicht zur Kristallisation zu bringen. Auch beim Ausäthern der Oeltröpfchen enthaltenden dekantierten Lösung erhielt ich ein Harz.

Wiederholung des Versuches mit Platinblech als Anode in konzentrierter Lösung.

Angewandt: 3,5 g Methon (1 Mol)
1 g Na OH ex metallo (1 Mol)
32 ccm Wasser
Elektrolyt: gesättigte Glaubersalzlösung.

Verlauf und Ergebnis des Versuches waren wie oben beschrieben. Auch hier trat Verharzung ein. Die Blechform der Anode erschien nach diesen Versuchen als ungeeignet, deshalb wurde wieder die Platinspirale angewandt.

Oxydation von Methon in alkalischer Lösung (Anode Platindraht).

Angewandt: 3,5 g Methon (1 Mol)
2 g Na OH (2 Mol)
32 ccm dest. Wasser
Elektrolyt: Glaubersalzlösung.

Nach dem Einschalten des Stromes färbte sich die Methonlösung dunkelrot. Durch allmähliches Zutropfen von konzentrierter Natronlauge wurde die Lösung 4 Stunden alkalisch gehalten. Eine Abscheidung fester Substanz trat nicht ein. Die Lösung wurde weiter elektrolysiert, und nach Eintreten saurer Reaktion trat an der Anode der Niederschlag auf, doch auch hier stark verharzt. Nach 8 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, der Inhalt der Tonzelle mit lauwarmem Wasser in ein Becherglas gespült und auf 250 ccm aufgefüllt, dann das

Gemisch bis auf 90° erhitzt und filtriert. Der erhaltene unlösliche Rückstand wog trocken 0,04 g. Nach dem Umkristallisieren zeigte auch dieses Präparat beim Aufschmelzen unter dem Mikroskop als Verunreinigung Oeltröpfchen, die nicht zu entfernen waren. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 187°.

Oxydation von Methon in gesättigter neutraler Lösung (Anode Platindraht).

Angewandt: 3,5 g Methon (1 Mol)
1 g Na OH (1 Mol)
32 ccm Wasser
Elektrolyt: ges. Glaubersalzlösung.

Es wurde wieder mit einer Stromstärke von 0,2 Amp. bei einer Klemmenspannung von 10 Volt elektrolysiert. Die Temperatur lag zwischen 20—25°. An der Anode schied sich die weiße feste Masse ab ohne harzige oder ölige Verunreinigung. Nach 8stündiger Dauer der Elektrolyse wurde der gesamte Inhalt des Anodenraumes in 250 ccm Wasser gegossen, und die Lösung bis auf 90° erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert. Es kann der Fall eintreten, daß eine klare Lösung ohne Rückstand entsteht; dann empfiehlt es sich, die Lösung mit Essigsäure anzusäuern und 12 Stunden stehen zu lassen. Sollte sich dann etwas Methon mit abgeschieden haben, so wird nochmals bis auf 90° erwärmt. Dabei geht das Methon wieder in Lösung und die Methylenverbindung bleibt als grauweiße Masse zurück. An getrocknetem Rohprodukt erhielt ich 0,065 g. Es kristallisierte aus Alkohol in gut entwickelten prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 189°, war löslich in Natriumkarbonat und gab mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung intensiv braunrote Färbung.

Zur genauen Identifizierung nahm ich wieder einen Mischschmelzpunkt mit Methylendimethon. Er gab keine Aenderung. Dann wurde, wie schon beschrieben, das Anhydrid der Verbindung dargestellt. Dabei erhielt ich Kristalle vom Schmelzpunkt 170°. Sie erwiesen sich als unlöslich in Natriumkarbonat und gaben mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die mikroskopische Prüfung des Elektrolysenproduktes ergab prismatische Kristalle, die alle gerade auslöschen. Beim Erhitzen sublimierten sie, verdampften restlos, scheinbar ohne Zersetzung, zumindest ohne Hinterlassung von braunen Zersetzungsprodukten. Bei vorsichtigem Erhitzen kroch die geschmolzene Masse nach den kälteren Teilen des Objektträgers hin, so daß es schwierig war, einen isolierten kleinen Tropfen ganz aufzuschmelzen. Bei einem Versuch mit einem solchen Tropfen konnte keine Dimorphie beobachtet werden.

Bei weiteren Versuchen, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, diente als Anode ein feinmaschiges Platindrahtnetz (5 · 5 cm). Auch hier erhielt ich ein einwandfreies Präparat in gleicher Ausbeute wie bei den Versuchen mit Platindraht. Sie bewegte sich aus 3,5 g Methon zwischen 0,05 bis 0,07 g.

Kondensation von Methon und Formaldehyd in alkalischer Lösung.

Die Lösung von 0,5 g Methon in 10 ccm 2/n-Natronlauge wurde mit überschüssigem Formalin versetzt und 2 mal 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel dann ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren, Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 189° und die Reaktionen des Methylendimethons zeigte. Die Ausbeute betrug 0,3 g.

Bei einem weiteren Versuch stellte ich eine Lösung von Methonnatrium her, indem ich 0,2 g krist. Soda in 10 ccm Wasser löste und die äquivalente Gewichtsmenge Methon (0,5 g) zugab. Diese Lösung wurde mit einem Ueberschuß von Formalinlösung versetzt und blieb 2 mal 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fiel ein weißes klebriges Produkt aus, das nach dem Filtrieren, Trocknen und Umkristallisieren aus Alkohol ebenfalls als Methylendimethon identifiziert wurde.

Bei einem dritten Versuch gab ich zu einer Lösung von 0,1 g Natrium in 10 ccm Alkohol allmählich 0,5 g Methon.

In der entstandenen Lösung war also noch ein Ueberschuß an Natriumalkoholat vorhanden. Die Lösung wurde wieder mit überschüssigem Formalin versetzt und zwei Tage stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser zeigte sie beim Ansäuern mit Essigsäure eine weiße Trübung, die schnell kristallin wurde. Auch dieses Reaktionsprodukt erwies sich als Methylendimethon.

Eine Probe der alkoholischen Lösung wurde verdunstet und es blieb ein in Wasser leicht löslicher kristalliner Rückstand, der als das Natriumsalz der Methylenverbindung identifiziert wurde. Die Ausbeute bei diesem Versuch war nahezu quantitativ.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Methon.

Die Lösung von 1 g Methon in 15 ccm kaltem Eisessig versetzte ich mit 6 ccm 24 % iger Hydroperoxyd-Lösung. Schon in der Kälte trat Gasentwicklung auf. Die Lösung wurde dann 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die lebhafte Gasentwicklung allmählich abnahm. Die erkaltete und mit Wasser verdünnte Lösung wurde dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben gelbliche Kristalle, die beim Abpressen auf Ton rein weiß wurden. Sie waren in Wasser und in Natriumkarbonat leicht löslich und gaben mit Eisenchlorid keine Färbung. Aus Benzol umkristallisiert zeigten sie den Schmelzpunkt 101°. Ein Mischschmelzpunkt mit ββ-Dimethylglutarsäure gab keine Erniedrigung. Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Methon führte also in der Wärme zur ββ-Dimethylglutarsäure. Ein in der Kälte ausgeführter Versuch hatte das gleiche Ergebnis, nur mußte ein großer Ueberschuß an Perhydrol mehrere Tage lang einwirken.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Methylendimethon.

1 g Methylenverbindung in 25 ccm Eisessig wurde mit einem Ueberschuß 24 % iger Hydroperoxyd-Lösung kalt und warm behandelt. Auch hier führte die Oxydation bis zur Dimethylglutarsäure.

Monojodmethon + Silbermethon.

Das Monojodmethon wurde nach der Vorschrift von Vorländer dargestellt[5]). Man gibt 4 g Methon zu einer Lösung von 0,66 g Natrium in 1,5 g absolutem Alkohol. Hierzu läßt man 75 ccm einer ätherischen Jodlösung, die 7,25 g Jod enthält, solange zutropfen, bis die Jodfärbung nicht mehr verschwindet. Dann gibt man weiter 0,35 g Natrium in möglichst wenig Alkohol zur Mischung, und läßt die ätherische Jodlösung zutropfen, bis sie verbraucht ist. Auf Zusatz von dem 6 fachen Volumen Aether kristallisiert neben Natriumjodid das Natriumsalz des Monojodmethons aus. Aus der wäßrigen, mit einem Tropfen Sodalösung versetzten und filtrierten Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und wenig schwefliger Säure das Monojodmethon als gelbes Kristallpulver aus. Aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser kristallisiert es in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. Erhalten 5 g.

Das Silbersalz des Methons erhielt ich, indem ich zu einer wäßrigen Lösung von 3,5 g Methonnatrium (1 Mol) 3,5 g Silbernitrat (1 Mol) zufügte, als weißen Niederschlag. Dieser war schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Er ließ sich aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser gut umkristallisieren. Das Präparat zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich unter Schwarzfärbung bei 160°.

Für die Umsetzung beider Komponenten wurden molekulare Mengen angewandt. 1 g Silbermethon und 1,1 g Jodmethon löste ich in 40 ccm 50 %igem Alkohol und erhitzte das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Der nach dem Erkalten gebliebene Rückstand der Lösung wurde abfiltriert. Er erwies sich als löslich in Zyankali. Beim Ansäuern der Lösung fiel gelbes Jodsilber aus. Das Filtrat wurde eingeengt und der Alkohol weggekocht. Der nach dem Ausäthern verbliebene Rückstand erwies sich als Methon. Ein weiteres Reaktionsprodukt war nicht nachzuweisen.

---

[5]) A. 322, 239.

Monojodmethon + molekulares Silber.

Das molekulare Silber wurde nach Wislicenus dargestellt. Die berechneten Mengen Silber (0,43 g) und Jodmethon (1 g) wurden in 20 ccm 50 %igem Alkohol suspendiert, bezw. gelöst. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 10 Stunden gekocht. Dabei färbte sich die Lösung gelbgrün. Den unlöslichen Rückstand filtrierte ich ab, er war teilweise löslich in Zyankali (Jodsilber), zum Teil blieb unverändertes Silber zurück.

Beim Erkalten des Filtrates kristallisierten Nadeln aus vom Schmelzpunkt 162°, also unverändertes Jodmethon. Nach dem Einengen des Filtrats schied sich ein weiterer kristalliner Niederschlag ab, der sich nach dem Umkristallisieren nach Schmelzpunkt und Formalinreaktion als Methon erwies.

Silbermethon + Jod.

0,4 g Silbermethon wurden in 10 ccm reinem, über Natrium getrocknetem Benzol suspendiert und mit der berechneten Menge Jod (0,2 g) vermischt. Die Mischung blieb bei einem Versuch einige Tage in der Kälte stehen, bei einem anderen Versuch wurde sie im Wasserbad erhitzt. Verlauf und Ergebnis der Versuche waren gleich.

Die zuerst tiefrote Lösung wurde entfärbt und allmählich grün. Ein gelber Niederschlag fiel aus. Er wurde mit Aceton extrahiert. Nach dem Abdunsten des Acetons blieben weiße nadlige Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 164° unter Zersetzung zeigten. Ein Mischschmelzpunkt mit Jodmethon gab keine Aenderung.

Der in Aceton unlösliche Rückstand war löslich in Zyankali, beim Ansäuern fiel gelbes Jodsilber aus. Nach dem Abdunsten des Benzols blieben stäbchenförmige Kristalle zurück, die nach Schmelzpunkt und Formalinreaktion als Methon identifiziert wurden.

Spaltungsversuche mit Isonitrosomethon.

Angewandt: 1,5 g Methon (1 Mol)
0,6 g Natriumkarbonat krist. (½ Mol)
1,5 g Natriumnitrit (2 Mol).

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1,5 g Methon, 0,6 g Natriumkarbonat und 1,5 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser ließ ich aus dem Tropftrichter allmählich eisgekühlte 2/n-Schwefelsäure zufließen. Die Lösung färbte sich blau-violett. Mit jedem Tropfen Säure wurde die Farbe dunkler, bis eine tiefblaue Lösung entstanden war. Bei weiterem Zusatz von Säure trat ein gelber Niederschlag auf, der so reichlich ausfiel, daß die ganze Lösung zu einem gelb-grünen Kristallbrei von Isonitrosomethon erstarrte. Die Kristalle wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Substanz löste sich in warmem Wasser und kristallisierte in grünen Blättchen wieder aus. Der Schmelzpunkt lag bei 64°[6]). Mit konzentrierter Schwefelsäure gaben sie eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen dunkelgrün, dann oliv und schließlich bräunlich-grün wurde. Mit Natriumkarbonat entstand die beobachtete blaue Lösung. Mit Eisenchlorid entstand eine blau-violette Färbung, die gegen kalte verdünnte Salzsäure recht beständig war, in der Wärme wurde sie gelb. Die Salpetersäurereaktion fiel negativ aus. Die Substanz war leichtlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Methylalkohol, unlöslich in Petroläther.

Die wäßrige Lösung der Isonitrosoverbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure sowohl in der Kälte, wie auch in der Wärme behandelt. Eine deutliche Reduktionswirkung des Filtrats auf Fehling'sche Lösung war nicht zu erkennen.

Methon + salzsaures Nitrosodimethylanilin.

Angewandt: 5,25 g Methon (1 Mol)
7 g salzsaures Nitrosodimethylanilin (1 Mol)
900 ccm Wasser.

[6]) Soc. 91, 1437. Den hier angegebenen Schmelzpunkt von 84° bis 88° konnte ich nicht beobachten.

Man löst 5,25 g Methon in 500 ccm warmem Wasser und kühlt die Lösung dann auf Zimmertemperatur ab. Man vermischt die Lösung von 7 g frisch dargestelltem, aus kaltem Wasser umkristallisiertem salzsaurem Nitrosodimethylanilin in 400 ccm Wasser mit der Lösung des Methons. Die Mischung zeigte eine klare rote Farbe. Allmählich wurde sie dann beim Stehen undurchsichtig, dunkler, und schließlich fast schwarz. Nach 10 Stunden kontrollierte ich den Reaktionsverlauf durch Entnehmen einer Probe, die mit Formalin versetzt wurde. Es war so kein Methon mehr nachzuweisen. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte filtrierte ich die Lösung. Als Rückstand blieb ein schwarzer Körper, der nicht umzukristallisieren war. Nach dem Trocknen im Exsikkator betrug die Ausbeute 1,7 g.

Beim Zusetzen von wäßriger Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion fiel ein gelber Körper aus. Er wurde aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkristallisiert, so daß er fast weiß aussah und den Schmelzpunkt 272° zeigte. Nun säuerte ich das alkalische Filtrat mit verdünntem Eisessig an. Dabei fiel ein dritter Körper aus. Nach dem Absaugen wurde er auf Ton gestrichen, er trocknete zwar, doch blieb er durchaus lackartig und schmierig und ließ sich nicht zum Kristallisieren bringen.

Versuche, das Kondensprodukt aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Methon zu spalten.

0,2 g des zuerst erhaltenen schwarzen Rückstandes wurden in 30 ccm 2/n-Schwefelsäure suspendiert und kalt stehen gelassen, ohne daß eine Reaktion zu beobachten war. Das Gemisch kochte ich darauf 6 Stunden, dabei löste sich der Körper auf. Schließlich schied sich ein schwarzes schmieriges Produkt ab. Nach dem Erkalten wurde die filtrierte Lösung ausgeäthert. Auch hier blieb nach dem Verdunsten des Aethers eine schwarze schmierige Masse, die nicht kristallisierte.

0,2 g des aus alkalischer Lösung erhaltenen Körpers (Schmelzpunkt 272°) kochte ich mit 30 ccm 25 %iger Schwefelsäure. Lösung trat ein. Nach 6stündigem Kochen goß ich die Lösung in überschüssiges kaltes Wasser und machte sie mit Na-

triumkarbonat alkalisch. Der hierbei ausgefallene Niederschlag wurde filtriert und zeigte nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des Ausgangskörpers.

Auch ein Spaltungsversuch des Körpers durch 12stündiges Kochen mit Salzsäure (1:1) mißlang.

Ich versuchte auch den zuletzt erhaltenen Körper mit Schwefelsäure kalt und in der Wärme zu spalten; die Versuchsergebnisse waren jedoch auch hier Schmieren, die nicht kristallisierten.

Methon — p-Nitrosodimethylanilin.

Angewandt: 1,4 g Methon (1 Mol)
1,5 g Nitrosodimethylanilin (1 Mol)
7 ccm Weingeist
0,2 ccm NaOH (D 1,36).

Die Lösung von Methon und Nitrosodimethylanilin in Weingeist färbte sich beim Erwärmen tief dunkelgrün mit einem Stich ins Rotliche. Sie wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 0,2 ccm NaOH versetzt und einige Stunden geschüttelt. Beim Abkühlen in Kältemischung bis auf — 15° erstarrte die Lösung zu einer schwarzen harzigen Masse. Sie hob sich auf Ton und auch im Exsikkator nicht trocknen. Die Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln führte stets zu den gleichen harzigen Körpern.

Die Versuche wurden mit den angegebenen Mengen wiederholt, einmal ohne Zusatz von Kondensmitteln, dann wurden beide Komponenten getrennt gelöst und dann erst zusammengegossen, die Lösung wurde auch nach Zusatz des Alkalis noch eine halbe Stunde im Sieden erhalten, wobei sie sich braunrot färbte. Die Versuche ergaben jedoch immer das gleiche schwarze Produkt, sowohl beim starken Abkühlen, als auch beim allmählichen Abdunsten des Alkohols.

Da es nicht glückte, das Kondensprodukt kristallin zu erhalten, wurde versucht, beide Komponenten zu vereinigen, das eventuell entstandene Kondensprodukt aber nicht abzuscheiden, sondern gleich durch Zusatz von Schwefelsäure zu spalten.

Bei diesem Versuch wurden wieder 1,4 g Methon (1 Mol) und 1,5 g Nitrosodimethylanilin (1 Mol) in 15 ccm Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt und 0,2 ccm Na OH (30 % ig) zugegeben. Dann kühlte ich die Lösung, versetzte sie unter lebhaftem Schütteln mit 30 ccm Aether und 15 ccm 2 n-Schwefelsäure. Nach dem Abdunsten des Aethers und Alkohols erhielt ich rötlich-gelbe drüsenartige Kristalle. Sie waren zum größten Teile leicht löslich in Natriumkarbonat. Ihre wäßrig-alkoholische Lösung gab mit Formalin Methylendimethon. Aus Alkohol umkristallisiert zeigten sie den Schmelzpunkt 148°. Die gesamte Masse wurde mit Natriumkarbonat verrieben. Der dabei zurückbleibende unlösliche Rückstand löste sich nicht in Lauge und Säure. Er ließ sich aus Alkohol umkristallisieren, dabei erhielt ich gelbe Nadeln von p-Nitrodimethylanalin; Schmelzpunkt 164°.

Es zeigte sich, daß man den Stickstoff in diesem Amin nach der Beilsteinprobe nur nachweisen kann, wenn man viel Substanz in geschmolzenes Kalium einträgt und längere Zeit stark erhitzt.

Ein Mischschmelzpunkt mit p-Nitrodimethylanilin gab keine Erniedrigung.

Methon + β-Phenylhydroxylamin.

Angewandt: 1,4 g Methon (1 Mol)
1,1 g Phenylhydroxylamin (1 Mol)
10 ccm Alkohol.

Eine Mischung von 1,4 g Methon, 1 g Phenylhydroxylamin und 10 ccm Alkohol wurde solange erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war. Diese blieb dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Sie hatte intensiv gelbrote Farbe angenommen und wurde nun in Wasser gegossen. Dabei trat eine gebliche Trübung auf, und gleichzeitig schied sich ein dunkelbraunes Oel ab. Die kleinen Oeltröpfchen ballten sich beim Schütteln zusammen und setzten sich am Boden des Becherglases ab. Beim Stehen in der Kälte erstarrte das Oel

zu einem festen kuchenartigen Produkt. Gleichfalls wurde die milchige weiße Trübung kristallin. Beide Bestandteile wurden getrennt abfiltriert.

Die erstarrte Masse ließ sich aus Ligroin umkristallisieren. Sie kristallisierte in schwach gelb gefärbten Nadeln und zeigte den Schmelzpunkt 37°. Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert. In verdünnter Salzsäure, Natriumkarbonatlösung und Natronlauge war die Substanz unlöslich. Bei einem Versuch, die Substanz zu acetylieren, wurde sie unverändert wiedergewonnen. Die Stickstoffprobe war positiv. Ein Mischschmelzpunkt mit Azoxybenzol gab keine Erniedrigung, auch war die Impfprobe positiv. Als unerwünschtes Nebenprodukt erhielt ich also bei der Reaktion Azoxybenzol. Die weißen Kristalle, die beim Versetzen mit Wasser und nachherigem längeren Stehen ausfielen, wurden weiter untersucht. Sie zeigten die gleichen Eigenschaften wie das Reaktionsprodukt des folgenden Versuches.

Angewandt: 8,4 g Methon (1 Mol)
6,5 g β-Phenylhydroxylamin (1 Mol)
50 ccm Weingeist.

8,4 g Methon und 6,5 g Phenylhydroxylamin löste ich bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln in 50 ccm Weingeist und ließ die Lösung 24 Stunden stehen. Ein Erwärmen der Lösung vermied ich sorgfältig, um nicht wieder Azoxybenzol zu erhalten. Allmählich schied sich ein reichlicher Niederschlag von weißen filzigen, nadligen Kristallen ab. Er wurde abfiltriert und das goldgelbe alkoholische Filtrat mit der gleichen Menge eisgekühlten Wassers versetzt. Dabei trat wieder die milchig-weiße Trübung auf, die nach einiger Zeit kristallisierte. Der Niederschlag wurde ebenfalls abfiltriert und aus dem Filtrat durch nochmaliges Versetzen mit der gleichen Menge Wasser der Rest ausgefällt. Die zuletzt ausfallenden Kristalle zeigten schwach rötliche Färbung. Die Gesamtausbeute betrug 8 g.

Aus Aceton kristallisierte ich den Körper um und erhielt glänzende weiße, lange Nadeln, vom Schmelzpunkt 179°. Sie lösten sich in Alkohol leicht, in Chloroform sehr leicht, in

Aether waren sie unlöslich. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid braune Färbung. Mit Formalin entstand keine Fällung, sondern nach einiger Zeit grüne Färbung. Konzentrierte Schwefelsäure gab bei geringem Erwärmen eine gelbrote Lösung, konzentrierte Salpetersäure zersetzte die Substanz in der Kälte augenblicklich unter Rotfärbung und Abscheidung eines schwarzen öligen Produktes. In verdünnten Säuren und Alkalikarbonat löste sich die Substanz glatt bei gelindem Erwärmen, in verdünnter Natronlauge schon in der Kälte. Nickel-Kupfer und Kobaltsalze gaben keine Fällung. Die Stickstoffprobe war positiv. Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. 0,1546 g Substanz lieferten 0,4140 g CO_2 und 0,1040 g H_2O; also C = 73,0 % H = 7,5 %.

II. 0,0994 g Substanz lieferten 0,2660 g CO_2 und 0,0685 g H_2O; also C = 72,9 % H = 7,7 %.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,1533 g Substanz lieferten 8,2 ccm Stickstoff bei 766 mm und 20°; also
N = 6,28 %.

II. 0,1409 g Substanz lieferten 7,4 ccm Stickstoff bei 766 mm und 19°; also
N = 6,18 %.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_{17}NO_2$:
C 73,0 %	72,9 %	72,7 %
H 7,5 %	7,7 %	7,3 %
N 6,28 %	6,18 %	6,0 %

Aequivalentgewichtsbestimmung.

Die Substanz ließ sich in alkoholischer Lösung mit Natronlauge titrieren (Indikator: Phenolphtalein).

I. 0,1694 g Substanz verbrauchten 5,6 ccm Na OH (Faktor: 0,1296).

II. 0,0940 g Substanz verbrauchten 3,2 ccm Na OH (Faktor: 0,1296).

Gefunden:	Berechnet:
233	231
227	231

Molekulargewichtsbestimmung (Rast).

0,306 mg Substanz in 4,868 mg Kampfer gelöst, ergaben eine Erniedrigung von $\Delta = 11{,}88^0$.

Gefunden:	Berechnet:
211	231

Spaltungsversuche.

1 g Substanz kochte ich mit 20 ccm Salzsäure (1 : 1) 8 Stunden am Rückflußkühler über freier Flamme. Nach dem Abkühlen verdünnte ich die Lösung mit Wasser und schüttelte sie mit Aether durch. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbes harziges Produkt, das beim Stehen im Exsikkator allmählich kristallisierte. Die wäßrig-alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid deutlich die weinrote Färbung des Methons. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt ich weiße Kristalle, die mit Formalin in wäßrig-alkoholischer Lösung den für Methon charakteristischen Niederschlag von Methylendimethon (Schmelzpunkt 189°) gaben.

Die salzsaure Lösung wurde nun mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern und Abdunsten des Aethers hinterblieb eine braun-schwarze Schmiere, wohl Zersetunzgsprodukte des Phenylhydroxylamins.

Benzoylierung.

0,5 g Substanz wurden in 10 ccm 2/n Na OH gelöst. Unter Kühlung in Kältemischung und heftigem Schütteln ließ ich allmählich einige Tropfen Benzoylchlorid zufließen. Es schied sich ein gelbes Produkt ab, das jedoch nicht kristallisierte, sondern sich schnell grün und schließlich schwarz färbte. Bei dem Versuch, das noch alkalische Gemisch auszuäthern, wurde das

Oel zwar spielend leicht von dem Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Aethers blieb jedoch ein schwarzer nicht kristallisierender Lack.

Acetylierung.

0,5 g Substanz wurden sowohl mit der zwölffachen Menge Essigsäureanhydrid, als auch mit einem Gemisch von Eisessig mit Anhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad behandelt. Die Substanz löste sich mit gelblicher Farbe auf. Die Farbe schlug allmählich nach rot um. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser gegossen, mit Natriumkarbonat vorsichtig durchgeschüttelt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein roter Lack.

Methon + p-Tolylhydroxylamin.

Angewandt: 8,2 g Methon (1 Mol)
8 g Tolylhydroxylamin (1 Mol)
60 ccm Chloroform.

Es wurden 8 g Tolylhydroxylamin bei Zimmertemperatur in 60 ccm Chloroform eingetragen. Ohne Rücksicht auf vollständige oder unvollständige Lösung wurden 8,2 g Methon zugegeben, die Flasche verschlossen und unter öfterem Umschütteln 2 mal 24 Stunden kalt stehen gelassen. Allmählich lösten sich beide Komponenten vollständig auf und Wassertröpfchen schieden sich ab. Die Lösung wurde durch ein Filter gegossen und in einer Kristallisierschale das Chloroform bis zur völligen Trockne abgedunstet. Der Rückstand wurde in heißem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Wasser begann sofort die Kristallisation, und beim Erkalten erstarrte die ganze Lösung zu einer festen kristallinen Masse. Der Alkohol wurde abgesaugt. Die Ausbeute betrug 12 g.

Nach nochmaligem Umkristallisieren zeigten die Kristalle den Schmelzpunkt 175°.

Die Substanz erwies sich als unlöslich in Wasser, Aether und Tetrachlorkohlenstoff, schwerlöslich in Benzol, in der

Wärme leicht löslich in Alkohol und Aceton, spielend leicht löslich in kaltem Chloroform; kalte konzentrierte Schwefelsäure gab eine gelbe Lösung, die sich beim Erwärmen schwarz färbte. In verdünnter und konzentrierter Salzsäure löste sich die Substanz in der Kälte kaum, sondern erst beim Erwärmen. Mit konzentrierter Salzsäure schieden sich Oeltröpfchen ab, die bei längerem Kochen in Lösung gingen. Natriumkarbonat gab in der Wärme, verdünnte Natronlauge schon in der Kälte eine Lösung. Mit Eisenchlorid entstand eine braune Färbung, Formalin gab keine Reaktion.

Die Benzoylierung und Acetylierung gaben auch hier keine kristallinen Reaktionsprodukte.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,1468 g Substanz lieferten 7,4 ccm Stickstoff bei 736 mm und 21°; also
N = 5,66 %.

II. 0,1644 g Substanz lieferten 8,2 ccm Stickstoff bei 735 mm und 20°; also
N = 5,62 %.

Gefunden:	Berechnet:
5,66 %	5,7 %
5,62 %	5,7 %

Aequivalentgewichtsbestimmung.

I. 0,1192 g Substanz verbrauchten 3,7 ccm Na OH (Faktor: 1,33).

II. 0,1057 g Substanz verbrauchten 3,2 ccm Na OH.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15} H_{19} NO_2$.
242	245
248	245

Spaltung.

0,5 g Substanz wurden mit 10 ccm Salzsäure (1:1) solange gekocht, bis sich die Substanz unter Abscheidung eines braunen Oeles löste. Nach dem Erkalten wurde das erstarrte Oel ab-

filtriert. Aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser umkristallisiert, erhielt ich gelbliche Kristalle von Azoxytoluol; Schmelzpunkt 70—71°.

Das Filtrat wurde ausgeäthert und der Aether hinterließ eine kristalline Masse, die als Methon identifiziert wurde.

Einwirkung von Natriumnitrit.

0,5 g Substanz wurden in 10 ccm Eisessig gelöst. In die kalte Lösung ließ ich allmählich unter Kühlung eine Lösung von 0,3 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser eintropfen. Hierbei färbte sich die Mischung rot und schließlich schied sich ein gelblicher flockiger Niederschlag ab. Nach weiterem Verdünnen mit Wasser wurde der Niederschlag abfiltriert und auf Ton getrocknet. Aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser umkristallisiert, zeigte auch er den Schmelzpunkt des Azoxytoluols (71°).

Methylendimethon + Natriumhypobromit.

Bei den folgenden Versuchen wandte ich eine auf 0° gekühlte frische Lösung von Natriumhypobromit an, die ich durch allmähliches Eintragen von 5 ccm Brom in 100 ccm 2/n-Natronlauge darstellte.

Zu der gelblichen, auf 0° abgekühlten Lösung von 2 g der Methylenverbindung in 40 ccm 2 n-Karbonatlösung ließ ich 50 ccm obiger Hypobromitlösung eintropfen. Zu Beginn der Reaktion schied sich bei jedem Tropfen ein weißer flockiger Niederschlag ab. Dieser verschwand bei weiterem Zusatz von Hypobromit, und schließlich entstand eine gelbrote Lösung, die den Geruch nach Bromoform zeigte. Sie wurde mit verdünnter Salzsäure und schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel, das beim Stehen im Exsikkator allmählich kristallisierte. Beim Aufstreichen auf Ton verschwand die gelbe Farbe der Kristalle, und die Substanz wurde rein weiß.

Der entstandene Körper erwies sich als ββ-Dimethylglutarsäure. Aus Benzol mehrmals umkristallisiert zeigte er schließlich den Schmelzpunkt 101°.

Die Versuche wurden wiederholt, um den bei Beginn der Reaktion sich abscheidenden Niederschlag zu isolieren. Es wurden wieder 2 g der Methylenverbindung in 40 ccm verdünntem Natriumkarbonat gelöst. Die Lösung wurde in einer Eis-Kochsalzmischung bis auf —5° abgekühlt. Der nach Zusatz von wenigen Tropfen Hypobromitlösung in dicken weißen Flocken sich abscheidende Niederschlag wurde schnell abfiltriert. Wenige Tropfen Hypobromitlösung wurden wieder zum Filtrat zugegeben, und der Niederschlag wieder möglichst schnell abfiltriert. Dies wurde solange wiederholt, bis der Niederschlag, der allmählich in geringerem Maße auftrat, vollständig ausblieb, und sich nur noch eine leichte milchige Trübung zeigte.

Die gesammelten Niederschläge wurden mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. An Rohprodukt wurden 0,8 g erhalten. Das Reaktionsprodukt ließ sich aus Alkohol gut umkristallisieren, kristallisierte in Nadeln und zeigte den Schmelzpunkt von 212—214° unter Rotfärbung und geringer Zersetzung.

Der Körper war in kaltem Wasser gänzlich unlöslich, beim Kochen schwer löslich. Verdünnte Salzsäure löste ihn nicht. Mit Natriumkarbonat trat beim Kochen Lösung ein. Verdünnte Natronlauge löste ihn schon in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure gab eine gelbe Lösung, ebenso konzentrierte Salpetersäure. Mit Eisenchlorid entstand keine Färbung. Die Substanz erwies sich als nicht bromhaltig. Die Substanz war löslich in kaltem Benzol, warmem Alkohol, Aceton, Aether und Tetrachlorkohlenstoff.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. 0,0910 g Substanz lieferten 0,2336 g CO_2 und 0,0616 g H_2O; also C = 70,0 % H = 7,5 %.

II. 0,0722 g Substanz lieferten 0,1855 g CO_2 und 0,0494 g H_2O; also C = 70,1 % H = 7,6 %.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{22}O_4$:
C 70,0 %	70,1 %	70,3 %
H 7,5 %	7,6 %	7,5 %

Die Substanz erwies sich als identisch mit dem von Georgescu und Radulescu[7]) aus dem Natriumsalz des Methylendimethons und Jod erhaltenen Produkt. Beim Vergleich beider Körper zeigte sich kein Unterschied, auch gab ein Mischschmelzpunkt keine Erniedrigung.

Reduktion des Körpers mit Zinkstaub und Eisessig.

Die Lösung von 0,5 g Substanz in 20 ccm Eisessig wurde mit 2 g Zinkstaub am Rückflußkühler 1 Stunde über freier Flamme gekocht. Das Gemisch wurde heiß vom Zink abfiltriert, und schon beim Erkalten des Filtrats kristallisierten Nadeln aus. Die Kristallisation wurde vollständig auf Zusatz von 10 ccm Wasser. Nach dem Auswaschen mit Wasser erhielt ich 0,5 g.

Die Verbindung zeigte alle Eigenschaften des Methylendimethons.

Methon + Benzaldehyd.

Angewandt: 1,4 g Methon (1 Mol)
0,5 g Benzaldehyd (1 Mol)
50 ccm 50 % igen Alkohol.

Die Mischung von 1,4 g Methon in 40 ccm Alkohol und von 0,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 10 ccm Alkohol gab bei 10—20° nach 1—2 Tagen ein kristallinisches Kondensprodukt, das nach dem Trocknen 1,8 g wog. Aus Alkohol umkristallisiert erhielt ich reinweiße Tafeln vom Schmelzpunkt 193—194°. Die Substanz war löslich in Natriumkarbonat und gab mit Eisenchlorid intensive violett-braune Färbung. Statt des erwarteten Kondensproduktes aus 1 Mol Aldehyd und

[7]) C. 1925, I, 1600.

1 Mol Methon erhielt ich also die bekannte Verbindung aus 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Methon[8]).

Der Versuch wurde mit gleichen Mengen wiederholt. Die Lösung wurde jedoch nicht kalt stehen gelassen, sondern auf dem Wasserbade 4 Stunden bei 50—60° gehalten. Hier begann sich sehr bald wieder ein kristalliner Niederschlag abzuscheiden, der nach Mischschmelzpunkt und seinem sonstigen Verhalten identisch war mit dem bekannten Benzaldimethon.

Methon + Benzaldehyd in überschüssigem Benzaldehyd als Lösungsmittel unter Anwendung von trocknem Chlorwasserstoff als Kondensmittel.

In die Lösung von 1 g Methon in 10 g Benzaldehyd wurde unter sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung färbte sich rot und schließlich braun.

Aus der Lösung wurde nun der überschüssige Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Als Rückstand blieb ein braunes Oel, das beim Erkalten zu einem kristallinen festen Produkt erstarrte. Aus Alkohol umkristallisiert erhielt ich weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 200°. Sie erwiesen sich als unlöslich in Natriumkarbonat und gaben mit Eisenchlorid keine Färbung. Es war das bekannte Anhydrid des Benzaldimethons entstanden.

Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß ich 10 g frisch destillierten Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff sättigte, und in diese Lösung 1 g fein gepulvertes Methon eintrug. Das Gemisch blieb 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen.

Bei der Aufarbeitung vermied ich höhere Temperatur. Die Lösung blieb in einer Porzellanschale an der Luft stehen, zuweilen wurde etwas Wasser zugegossen und das Gemisch verrieben. Nach 10tägigem Stehen war das Gemisch zu einer bräunlichen festen Masse (hauptsächlich Benzoësäure) erstarrt. Beim Verreiben einer Probe mit Natriumkarbonatlösung ging der größte Teil in Lösung, ein braunes Oel blieb als Rückstand (unveränderter Benzaldehyd). Die Hauptmenge wurde aus

[8]) Strauß: Diss. Halle S.

Alkohol umkristallisiert und mit Aether gewaschen. Dabei erhielt ich Kristalle von Benzaldimethon. Schmelzpunkt 193°. Sie zeigten mit Eisenchlorid violett-braune Färbung und waren löslich in Natriumkarbonat. Das Resultat des Versuches war das gleiche wie bei der Kondensation ohne Chlorwasserstoff.

Methylendimethon + HNO_2.

Angewandt: 3 g Methylendimethon (1 Mol)
1,5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser (2 Mol)
100 ccm Eisessig.

Zu einer auf 5° abgekühlten Lösung von 3 g der Methylenverbindung in 100 ccm Eisessig ließ ich allmählich unter Umrühren die Lösung von 1,5 g $NaNO_2$ in 10 ccm Wasser zufließen. Die Mischung färbte sich gelb. Beim Versetzen mit 300 ccm Wasser fiel ein dichter kristalliner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. An Rohprodukt erhielt ich 3 g.

Durch Auflösen in Eisessig und Zusetzen von Wasser fällte ich das Produkt. Es zeigte den Schmelzpunkt 168,5°. In Natriumkarbonat löste es sich bei schwachem Erwärmen mit hellblauer Farbe, in Natronlauge schon in der Kälte mit grüner Farbe. In verdünnter Salzsäure war es unlöslich. Die wäßrig-alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid Braunfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure gab eine rote Lösung. Die Stickstoffprobe war positiv. Nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure wurde Fehling'sche Lösung reduziert. Die Substanz war unlöslich in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, leichtlöslich in Aceton, Aether, Chloroform, warmem Alkohol und Benzol.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. 0,1375 g Substanz ergaben 0,3188 g CO_2 und 0,0916 g H_2O; also C = 63,24 % H = 7,45 %.

II. 0,1230 g Substanz ergaben 0,2861 g CO_2 und 0,0774 g H_2O; also C = 63,4 % H = 7,0 %.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,0949 g Substanz ergaben 3,4 ccm Stickstoff bei 752,5 mm und 21°; also
N = 4,12 %.

II. 0,1661 g Substanz ergaben 6,4 ccm Stickstoff bei 755 mm und 20°; also
N = 4,5 %.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_5$:
C = 63,24 %	63,4 %	63,5 %
H = 7,45 %	7,0 %	7,2 %
N = 4,1 %	4,5 %	4,3 %

Ueber die Löslichkeit des Methons in Wasser.

In einem Rundkolben übergoß ich 25 g reines Methon mit 300 ccm Wasser. In einem Wasserbade, in das der Kolben vollständig eintauchte, wurde die Lösung auf die jeweilig gesuchte Temperatur gebracht und diese ungefähr 3 Stunden konstant gehalten. Die Lösung wurde häufig umgerührt. Nach 2 Stunden entnahm ich die erste Probe und titrierte die gelöste Menge Methon mit Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator. Eine halbe Stunde darauf wurde eine zweite, und nach einer weiteren halben Stunde die dritte Probe abpipettiert.

Das Entnehmen der Proben geschah mit einer auf die jeweilige Temperatur vorgewärmten Pipette (20 ccm), die oben durch einen aufgesetzten Gummischlauch mit Quetschhahn zu verschließen war. Um zu verhüten, daß beim Ansaugen feste Teilchen aus dem Kolben mitgerissen wurden, war die Spitze durch einen kurzen Gummischlauch mit einem ebenfalls vorgewärmten Rohr verbunden, das mit Glaswolle und Watte gefüllt war. Nach dem Entnehmen der Proben wurde die Wassermenge im Kolben wieder aufgefüllt. Die angewandte Menge Methon genügte, um immer eine gesättigte Lösung zu haben, denn auch bei 90° war noch reichlich Bodenkörper vorhanden.